

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-211119

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01
C09D 7/12
C09D129/04
C09D201/00
// C09D 11/10

(21)Application number : 2001-014242

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.2001

(72)Inventor : KOIKE KAZUYUKI
KOBAYASHI TAKASHI
NAKANO RYOICHI

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent blurring with time from developing.

SOLUTION: In an ink jet recording sheet, a three-dimensional network structure made by including inorganic pigment fine particles, the average primary particle diameter of which is 20 nm or less, and a water-soluble resin and having voids of 50 to 80% and in which a coloring material accepting layer having a mass ratio (i:p) of the inorganic pigment fine particles (i) to the water-soluble resin (p) is 1.5:1 to 10:1 are provided on a support under the condition that the amount of a univalent metal ion in the coloring material accepting layer is 8 mg/m² or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-211119

(P2002-211119A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)		
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M	5/00	B	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	C 0 9 D	7/12		2 H 0 8 6
C 0 9 D	7/12		129/04		4 J 0 3 8
	129/04		201/00		4 J 0 3 9
	201/00		11/10		
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2001-14242 (P2001-14242)

(22) 出願日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小池 和幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 経時滲みを防止する。

【解決手段】 支持体上に、平均一次粒子径20nm以下の無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成され、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、かつ該無機顔料微粒子(i)と水溶性樹脂(p)との質量比(i:p)が1.5:1～10:1である色材受容層が設けられたインクジェット記録用シートであって、該色材受容層中の1価の金属イオン量が8mg/m²以下であるインクジェット記録用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、平均一次粒子径20nm以下の無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成され、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、かつ該無機顔料微粒子(i)と水溶性樹脂(p)との質量比

(i:p)が1.5:1～10:1である色材受容層が設けられたインクジェット記録用シートであって、該色材受容層中の1価の金属イオン量が $8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であるインクジェット記録用シート。

【請求項2】 前記色材受容層は前記無機顔料微粒子と前記水溶性樹脂を含む塗布液を塗布し、形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に有機媒染剤を含む溶液を付与することにより得られる請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 前記色材受容層の水溶性樹脂がホウ酸により架橋された請求項1又は2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 前記水溶性樹脂がポリビニルアルコールである請求項1から3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項5】 前記有機媒染剤を含む溶液のpHが7以上である請求項1から4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク、油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に適した被記録材に関し、詳しくは、インク受容性能に優れた記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報システムに適した記録方法及び装置が開発され、実用化されている。上記記録方法の中で、インクジェット記録方法は、多種の記録材に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価であること、コンパクトであること、静粛性に優れること等の点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】また、近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきた。その一方、ハード（装置）の発展に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。前記インクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、

- (1) 速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、
- (2) インクドットの径が適正で均一であること（滲みのないこと）、
- (3) 粒状性が良好であること、
- (4) ドットの真円性が高いこと、
- (5) 色濃度が高い

こと、(6) 彩度が高いこと（くすみのないこと）、

(7) 印画部の耐光性、耐水性が良好なこと、(8) 記録シートの白色度が高いこと、(9) 記録シートの保存性が良好なこと（長期保存で黄変着色を起こさないこと）、(10) 変形しにくく、寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、(11) ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途としては、上記特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】インクジェット記録に用いられる記録シートとしては、例えば、特開昭55-53591号は、金属の水溶性塩が記録の行われる表面に付与された記録紙を、特開昭56-86789号は2価以上の金属の水溶性化合物を表面に含有する記録媒体を、特開昭59-96988号は、顔料、結着剤、2価以上のイオン価数を有する金属の水溶性塩を含有する表面被覆層を備えた記録媒体を、特開昭60-67190号は2価以上のイオン価数を有する水溶性金属塩の1種以上とカチオン性有機物質の1種以上を合わ持つインクジェット記録媒体を、特開昭60-257286号は、塩基性ポリ水酸化アルミニウムを含有するインクジェット記録媒体を、特開昭61-57379号は、多孔性無機顔料、カチオン性樹脂及び水溶性アルミニウム塩を含有するインクジェット記録媒体を、それぞれ開示する。また、特開昭55-150396号はインクジェット記録後、染料とレーキを形成する耐水化剤を付与するインクジェット記録の耐水化方法を開示する。これらのインクジェット記録媒体は耐水性、耐光性に効果があるものの、光沢性に劣り銀塩写真印画紙のようなフォト光沢紙としては不十分である。

【0005】また、特開平11-321090号は2価以上の水溶性金属塩と顔料、バインダー、カチオン性物質からなる記録シートを開示する。この記録シートは耐水性、耐光性に効果がある。また、この公報は光沢度を上げるために光沢度調整層を設けることを開示しているが、フィルム転写法であるため支持体が水蒸気透過性のものに限定され、銀塩写真に用いられるRCペーパーを用いることができず、風合い、光沢感に劣り銀塩写真印画紙のようなフォト光沢紙としては不十分である。さらに、経時によるインクの滲みもある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、高温高湿環境下に長時間保存された場合に経時滲みを生ずることのなく、安定に画像を保持しうるインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、色材受容層のインク受容性能に関し鋭意検討を重ねた結果、1価の金属イオン量を所定値以下とすることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

<1> 支持体上に、平均一次粒子径20nm以下の無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含んで構成され、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、かつ該無機顔料微粒子(i)と水溶性樹脂(p)との質量比(i:p)が1.5:1～10:1である色材受容層が設けられたインクジェット記録用シートであって、該色材受容層中の1価の金属イオン量が $8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であるインクジェット記録用シート。

<2> 前記色材受容層は前記無機顔料微粒子と前記水溶性樹脂を含む塗布液を塗布し、形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に有機媒染剤を含む溶液を付与することにより得られる<1>に記載のインクジェット記録用シート。

<3> 前記色材受容層の水溶性樹脂がホウ酸により架橋された<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用シート。

<4> 前記水溶性樹脂がポリビニルアルコールである<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

<5> 前記有機媒染剤を含む溶液のpHが7以上である<1>から<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に色材受容層を備える。

【0009】(色材受容層) 前記色材受容層は、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、媒染剤とを少なくとも含み、必要に応じて、耐光性向上剤等の他の成分を含んでもよい。

【0010】(無機顔料微粒子) 無機顔料微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ペーマイト、擬ペーマイト等を挙げることができる。中でも、シリカ微粒子が特に好ましい。前記シリカ微粒子は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率がよく、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散を行えば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性を得る観点で重要である。

【0011】前記無機顔料微粒子の平均一次粒子径としては、20nm以下が好ましく、10nm以下がより好ましく、3～10nmが最も好ましい。

【0012】前記シリカ微粒子は、その表面にシラノール基を有し、該シラノール基による水素結合により粒子同士が付着しやすいため、上記のように平均一次粒子径が10nm以下の場合に空隙率の大きい(50～80%)構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0013】また、シリカ微粒子は、その製造法により湿式法粒子と乾式法粒子とに大別される。前記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、乾式法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークにより加熱還元酸化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)により無水シリカを得る方法が主流である。

【0014】これらの方法で得られる含水シリカ及び無水シリカは、表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、それぞれ異なった性質を示すが、無水シリカ(無水珪酸)の場合には、特に空隙率が高い三次元構造を形成しやすく特に好ましい。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5\sim 8\text{個}/\text{nm}^2$ で多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方、無水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2\sim 3\text{個}/\text{nm}^2$ であり少ないことから疎な軟凝集(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。従って、本発明においては、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2\sim 3\text{個}/\text{nm}^2$ であるシリカ(シリカ微粒子)を用いることが好ましい。

【0015】透明性の観点から、シリカ微粒子に組合わせる樹脂の種類が重要となり、無水シリカを用いる場合には、前記水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール(PVA)が好ましく、中でも、鹼化度70～99%のPVAがより好ましく、鹼化度70～90%のPVAが最も好ましい。

【0016】前記PVAは、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基が水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくする。該三次元網目構造の形成により、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。このようにして得た多孔質の色材受容層は、インクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0017】無機顔料微粒子(好ましくはシリカ微粒子;i)と水溶性樹脂(p)との質量比(PB比(i:

p)、水溶性樹脂1質量部に対する無機顔料微粒子の質量]は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積(単位質量当たり)が大きくなる。具体的には、前記PB比(i:p)としては、1.5:1~10:1が好ましい。前記PB比が10:1を超える、即ち、PB比が大きくなりすぎると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることもあり、1.5:1未満、即ちPB比が小さすぎると、空隙が樹脂により塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

【0018】インクジェットプリンタの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。更にシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、前記PB比としては5:1以下が好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収性をも確保する観点からは、2:1以上であることが好ましい。

【0019】例えば、平均一次粒子径が20nm以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比2:1~5:1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が30nm以下、空隙率が50%以上、細孔比容積0.5ml/g以上、比表面積が100m²/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0020】(水溶性樹脂)前記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂である、ポリビニルアルコール(PVA)、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂[メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等]、キチン類、キトサン類、デンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PP0)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル(PVE)；アミド基又はアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド(PAAM)、ポリビニルピロリドン(PVP)等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類を挙げることができる。上記の中でも、特にポリビニルアルコール類が好ましい。

【0021】前記水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分重量に対して、9~40重量%が好ましく、16~33重量%がより好ましい。前記含有量が、

9重量%未満であると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることもあり、40重量%を超えると、空隙が樹脂により塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

【0022】色材受容層を主として構成する、前記無機顔料微粒子と水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材でもよいし、複数の素材の混合系であってもよい。

【0023】(有機媒染剤)有機媒染剤はカチオン性のポリマーであるため、色材受容層中に存在させることによりアニオン性染料を色材として有する液状インキとの間で相互作用し、色材を安定化し耐水性を向上させることができる。

【0024】カチオン性媒染剤としては第1級~第3級アミノ基及びその塩、あるいは第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。前記ポリマー媒染剤としては、下記塩基を有するモノマーの単独重合体や、該モノマーと他のモノマーとの共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。

【0025】前記モノマーとしては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、

【0026】トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N,N,N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、

N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、

【0027】N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0028】中でも、具体的には、例えば、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、

【0029】N, N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニ

ル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0030】前記ポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、水分散性のラテックス粒子のいずれの形で也可以使用することができる。

【0031】更に、ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレニミン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合物、ポリアミジン、ポリビニルアミン等も好ましいものとして挙げることができる。

【0032】有機媒染剤の分子量としては、1000~20000程度が好ましい。該分子量が1000未満であると、形成した色材受容層の耐水性が不十分となることがあり、20000を超えると、粘度が高くなりハンドリング適性が低下することがある。

【0033】一方、前記非ポリマー性の媒染剤としては、炭素原子数の総和が12以上、好ましくは18以上の第4級アンモニウム塩基を有する化合物が好適に用いられる。

【0034】前記媒染剤の含有量としては、色材受容層の全固形分重量に対して、0.5~25.0重量%が好ましく、1.0~15.0重量%がより好ましい。前記含有量が、0.5重量%未満であると、十分な耐水性が得られないことがあり、25.0重量%を超えると、インク吸収性が悪化することがある。

【0035】(他の成分)色材受容層は、主として上記無機顔料微粒子と水溶性樹脂とからなるが、その他必要に応じて、下記成分を含んでもよい。水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤、色材の劣化を抑制する目的で、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等を含んでもよい。水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤としては、色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適な物を適宜選択すればよいが、中でも、架橋反応が迅速である点から、ホウ素化合物が好ましく、例えば、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩(例えば、オルトホウ酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二ホウ酸塩(例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$)、メタホウ酸塩(例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2)、四ホウ酸塩(例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、五ホウ酸塩(例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_9)、グリオキサール、メラミン・ホルムアルデヒド(例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン)、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩が好ましく、特に水溶性樹脂とし

てポリビニルアルコールと組合わせて使用することがより好ましい。

【0036】前記水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている、下記化合物を架橋剤として用いることができる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジクロロ-6-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホン-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホンアセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-5-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；

【0037】1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。尚、前記架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせてもよい。

【0038】架橋剤を含む溶液は、架橋剤を水及び／又は有機溶剤に溶解して調製される。架橋剤溶液中の架橋剤の濃度としては、架橋剤溶液の重量に対して、0.05～10重量％が好ましく、0.1～7重量％が特に好ましい。架橋剤溶液を構成する溶媒としては、一般に水が使用され、該水と混和性の有機溶媒を含む水系混合溶媒であってもよい。前記有機溶剤としては、架橋剤が溶解するものであれば任意に使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセリン等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；トルエン等の芳香族溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル、及びジクロロメタン等のハロゲン化炭素系溶剤等を挙げることができる。

【0039】色材受容層上に付与する、架橋剤溶液の塗布量としては、0.01～10g/m²が一般的であり、0.05～5g/m²が好ましい。

【0040】紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾールフェノール誘導体等が挙げられる。例えば、 α -シアノフェニル桂

皮酸ブチル、o-ベンゾトリアゾールフェノール、o-ベンゾトリアゾール-p-クロロフェノール、o-ベンゾトリアゾール-2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、o-ベンゾトリアゾール-2, 4-ジ-tert-オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位又は6位のうち1カ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0041】また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2, 719, 086号、同3, 707, 375号、同3, 754, 919号、同4, 220, 711号等に記載されている。

【0042】蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号、同54-5324号等に記載されている。

【0043】前記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

【0044】同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-

61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

【0045】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0046】前記耐光性向上剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この耐光性向上剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。前記耐光性向上剤の添加量としては、色材受容層用塗布液の0.01~10重量%が好ましい。

【0047】また、無機顔料微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでいてもよい。更に、塗布適性や表面品質を高める目的で各種の界面活性剤を、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、イオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。

【0048】(1価の金属イオン)色材受容層の1価の金属イオンの量は 8 mg/m^2 以下であることが必要であり、 4 mg/m^2 であることがより好ましい。この量が 8 mg/m^2 を越えると、色材受容層の水溶性が増し、インクが滲む。

【0049】(支持体)支持体として使用できる材料としては、プラスチック等の透明材料を用いても、紙等の不透明な材料を用いても良い。本発明では、色材受容層の透明性を生かす上で、支持体は透明支持体または高光沢の不透明支持体であることが好ましい。透明支持体として使用できる材料としては、透明でOHPあるいはバックライトディスプレイで使用する時の輻射熱に耐える性質を有する材料が好ましい。このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、そしてポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることが

きる。これらの中でポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の厚さは、特に制限はないが、 $50\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ のものが取り扱い易く好ましい。

【0050】高光沢の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142(紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って測定することにより求められる値である。高光沢の不透明支持体の例としては、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等を使用されるバライタ紙等の高光沢の紙；ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、あるいはポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムで、このフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした高光沢の(表面カレンダー処理等を行なって)フィルム、あるいは上記各種紙、上記透明プラスチックフィルムまたは白色顔料等含有プラスチックの表面に、白色顔料を含有するか、あるいは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられたフィルム等を挙げることができる。さらに、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム(例、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成したカルシウム含有発泡PET)も挙げることができる。また銀塩写真用支持体として一般的に使用されているポリオレフィンコート紙(表面に白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体等のポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体の一種)、あるいは金属蒸着層等が設けられた特種紙等を、好適に使用することができる。特に白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられたポリエステル(好ましくはPET)フィルム、白色顔料含有ポリエステルフィルムあるいは白色顔料含有発泡ポリエステルフィルムが好ましい。不透明支持体の厚さは、特に制限はないが、 $50\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ のものが取り扱い易く好ましい。

【0051】また支持体はコロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理を施したものを使用してもよい。

【0052】(インクジェット記録用シートの作製)本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含む塗布液を支持体上に塗布する際、該塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層上に媒染剤を少なくとも含む溶液(媒染剤溶液)を付与して、前記水溶性樹脂を硬化させて得られることが好ましい。

【0053】上記のように、本発明においては、媒染剤を別途塗布することにより、色材受容層の耐水性を向上させている。即ち、前記媒染剤を色材受容層用の塗布液

に添加すると、該媒染剤はカチオン性であるので、シリカ等の、表面にアニオン電荷を持つ無機顔料微粒子との共存下では凝集を生ずる場合があるが、媒染剤を含む溶液と色材受容層用の塗布液とをそれぞれを独立に調製し、個々に塗布する方法を採用すれば、無機顔料微粒子の凝集を考慮する必要がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。架橋剤は水溶性樹脂を含む溶液に添加しても、媒染剤溶液に添加してもよい。

【0054】本発明において、無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを少なくとも含んでなる色材受容層用の塗布液（以下、「色材受容層用塗布液」ということがある。）は、例えば、以下のようにして調製できる。即ち、平均一次粒子径20nm以下のシリカ微粒子を水中に添加して（例えば、10～20重量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、クレアミックス（エム・テクニク（株）製））を用いて、例えば10000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件で20分間（好ましくは10～30分間）分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液（例えば、シリカの1/3程度の重量のPVAとなるように）を加え、更に上記と同じ回転条件で分散を行うことにより調製することができる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布形成することにより、三元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。前記色材受容層用塗布液には、必要に応じて、更に界面活性剤、pH調整剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

【0055】色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法により行うことができる。

【0056】本明細書において「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧（p.707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0057】上記の通り、色材受容層塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、該乾燥は一般に50～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが上記範囲が適当である。

【0058】前記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、①媒染剤溶液を塗布層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴霧する方法、③媒染剤溶液中に、該塗布層が形成された支持

体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0059】上記方法①において、媒染剤溶液を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等を用いた公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータ、バーコータ等のように、既に形成されている塗布層にコータが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0060】該媒染剤溶液の付与後は、一般に40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、40～150℃で1～20分間加熱することが好ましい。例えば、前記媒染剤溶液が架橋剤として硼砂やホウ酸を含有する場合には、60～100℃での加熱を5～20分間行うことが好ましい。

【0061】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダ、グロスカレンダなどを用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定して行う必要がある。

【0062】カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400kg/cmが好ましく、100～200kg/cmがより好ましい。

【0063】前記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50μmが好ましい。

【0064】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030μmが好ましく、0.01～0.025μmがより好ましい。前記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ボアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0065】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。前記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HG

M-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0066】支持体上には、色材受容層と支持体との間の接着性を高めたり、電気抵抗を調整する等の目的で、下塗層を設けてもよい。尚、色材受容層は、支持体の片面のみに設けてもよいし、カール等の変形を抑制する等の目的で、支持体の両面に設けてもよい。OHP等で用いる場合であって、色材受容層を支持体の片面のみに設ける場合は、その反対側の表面、あるいはその両面に、光透過性を高める目的で反射防止膜を設けることもできる。

【0067】上記の通り、色材受容層が形成される側の支持体の表面にホウ酸又はホウ素化合物が塗工され、該表面に色材受容層を形成することにより、色材受容層の光沢性、表面平滑性を確保し、かつ高温高湿環境下における、印画後の画像の経時渗みを抑制することができる。しかも、色材受容層が無機顔料微粒子を含んで空隙率50～80%の三次元網目構造からなり、良好なインク吸収性を示し高解像度で高濃度な画像が形成できると共に、その形成画像が高い耐光性、耐水性を有するといった、優れたインク受容性能を確保することができる。

【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、全て「質量部」及び「質量%」を表す。

【0069】—支持体の作製—

LBP100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベンゼン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する絶対質量比で添加し、長網抄紙機により秤量し170g/m²の原紙を抄造した。

*

〔色材受容層塗布液の組成〕

- ①シリカ微粒子 ・・・10部
(平均一次粒子径7nm; アエロジル300、日本アエロジル(株)製)
- ②イオン交換水 ・・・54部
- ③25%アンモニア水(pH調整剤) ・・・5.0部
- ④ポリビニルアルコール9%水溶液(水溶性樹脂) ・・・31部
(L220、ユニチカ(株)製、鹼化度79.2%、重合度2120)

【0074】—インクジェット記録用シートの作製—
上記より得た色材受容層用塗布液を、前記支持体の表面にエクストルージョンダイコーターを用いて200ml/m²の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて80℃(風速3～8m/sec)で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成のホウ酸含有※

〔媒染剤含有溶液の組成〕

*【0070】前記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤(White BB、住友化学工業(株)製)を0.04%添加し、これを絶対質量換算で0.5g/m²となるように前記原紙に含浸させ、乾燥した後、さらにキャレンダー処理を施して密度1.05に調整された基紙を得た。

【0071】得られた基紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「裏面」と称する。)。この裏面側の樹脂層にさらにコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(アルミナゾル100、日産化学工業(株)製)と二酸化ケイ素(スノーテックスO、日産化学工業(株)製)とを1:2の比(質量比)で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/m²となるように塗布した。

【0072】また、基紙のフェルト面にコロナ放電処理を行った後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、及び蛍光増白剤0.01%(対ポリエチレン)を含有したMFR(メルトフローレート)が3.8の低密度ポリエチレンを溶融押出し機で、厚さ29μmになるように溶融押出しし、光沢面からなる熱可塑性樹脂層を前記基紙上に形成し(この面を「表面」と呼ぶ)、支持体を作製した。

【0073】(実施例1)

—色材受容層用塗布液の調製—

下記組成中のシリカ微粒子、イオン交換水及びアンモニア水を高速回転式コロイドミル(クレアミックス、エム・テクニク(株)製)を用いて、10000rpmの条件で20分間分散させた後、ポリビニルアルコール9%水溶液を加え、さらに上記と同一条件で分散を行い、色材受容層用塗布液を調製した。シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比(PB比)は、3.6:1であった。

※溶液(媒染剤含有溶液)(pH9.5)に30秒浸漬して該塗布層上にその20g/m²を付着させ(媒染剤を含む溶液を付与する工程)、更に80℃下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これより、支持体の表面に、乾燥膜厚32μmの色材受容層が設けられた、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

【0075】

17

18

- | | |
|---|-----------|
| ①ホウ酸 | ・・・ 1. 5部 |
| ②ポリアリルアミン20%水溶液（分子量5000） | ・・・ 7. 5部 |
| ③界面活性剤10%水溶液
（F-144D、大日本インキ化学工業（株）製） | ・・・ 2部 |
| ④イオン交換水 | ・・・ 89部 |

【0076】（実施例2）前記色材受容層塗布液のPVAをオルガノ（株）製、イオン交換樹脂（MB-3）で10分間処理したポリビニルアルコール9%水溶液（PVA420、（株）クラレ製、鹼化度81.8%、重合度2000）に変更した他は、実施例1に準じてインクジェット記録用シートを作製した。

【0077】（実施例3）前記色材受容層塗布液のPVAをオルガノ（株）製、イオン交換樹脂（MB-3）で*

〔色材受容層塗布液の組成〕

- | | |
|---|------------|
| ①シリカ微粒子
（平均一次粒子径7nm；レオロシールQS30、（株）トクヤマ製） | ・・・ 10部 |
| ②イオン交換水 | ・・・ 53. 8部 |
| ③PAS-M-1（日東紡（株）製） | ・・・ 5. 0部 |
| ④ホウ酸 | ・・・ 0. 2部 |
| ⑤イオン交換樹脂で10分間処理した
ポリビニルアルコール9%水溶液（水溶性樹脂）
（PVA120、（株）クラレ製、鹼化度98. 5%、重合度2000） | ・・・ 31部 |
| 〔媒染剤含有溶液の組成〕 | |
| ①ポリアリルアミン20%水溶液（分子量5000） | ・・・ 7. 5部 |
| ②界面活性剤10%水溶液
（F-144D、大日本インキ化学工業（株）製） | ・・・ 2部 |
| ③イオン交換水
pH=9. 5 | ・・・ 90. 5部 |

【0079】（比較例1）前記色材受容層塗布液を下記 ※ト記録用シートを作製した。
のものに変更した他は、実施例1に準じてインクジェット※30

〔色材受容層塗布液の組成〕

- | | |
|---|-----------|
| ①シリカ微粒子
（平均一次粒子径7nm；アエロジル300、日本アエロジル（株）製） | ・・・ 10部 |
| ②イオン交換水 | ・・・ 54部 |
| ③25%アンモニア水（pH調整剤） | ・・・ 5. 0部 |
| ④イオン交換樹脂で処理していない | ・・・ 31部 |
| ポリビニルアルコール9%水溶液（水溶性樹脂）
（PVA420、（株）クラレ製、鹼化度81.8%、重合度2000） | |

【0080】（比較例2）前記色材受容層塗布液及び媒 ★準じてインクジェット記録用シートを作製した。
染剤含有溶液を下記のものに変更した他は、実施例1に★40

〔色材受容層塗布液の組成〕

- | | |
|--|------------|
| ①シリカ微粒子
（平均一次粒子径7nm；レオロシールQS30、（株）トクヤマ製） | ・・・ 10部 |
| ②イオン交換水 | ・・・ 53. 8部 |
| ③PAS-M-1（日東紡（株）製） | ・・・ 5. 0部 |
| ④ホウ酸 | ・・・ 0. 2部 |
| ⑤イオン交換樹脂で処理していない | ・・・ 31部 |
| ポリビニルアルコール9%水溶液（水溶性樹脂）
（PVA120、（株）クラレ製、鹼化度98. 5%、重合度2000） | |
| 〔媒染剤含有溶液の組成〕 | |

19

20

- ①ポリアリルアミン20%水溶液（分子量5000）・・・7.5部
 ②界面活性剤10%水溶液・・・2部
 （F-144D、大日本インキ化学工業（株）製）
 ③イオン交換水・・・90.5部
 pH=9.5

【0081】（比較例3）前記色材受容層塗布液と媒染剤含有溶液を下記のものに変更した他は、実施例1に準じてインクジェット記録用シートを作製した。

〔色材受容層塗布液の組成〕

- ①シリカ微粒子・・・10部
 （平均一次粒子径7nm；アエロジル300、日本アエロジル（株）製）
 ②イオン交換水・・・54部
 ③25%アンモニア水（pH調整剤）・・・5.0部
 ④イオン交換樹脂で処理していない・・・31部

ポリビニルアルコール9%水溶液（水溶性樹脂）

（PVA420、（株）クラレ製、鹸化度81.8%、重合度2000）

〔媒染剤含有溶液の組成〕

- ①硼砂・・・1.5部
 ②ポリアリルアミン20%水溶液（分子量5000）・・・7.5部
 ③界面活性剤10%水溶液・・・2部
 （F-144D、大日本インキ化学工業（株）製）
 ④イオン交換水・・・89部

【0082】（比較例4）前記色材受容層塗布液を下記 ※るようにバーコーターで塗布した他は、実施例1に準じてインクジェット記録用シートを作製した。

〔色材受容層塗布液の組成〕

- ①非晶質シリカ微粒子・・・6.5部
 （平均粒子径5.9μm；ファインシールX60、（株）トクヤマ製）
 ②非晶質シリカ微粒子・・・3.5部
 （平均粒子径8μm；ミズカシルP78D、水沢化学社製）
 ③ポリビニルアルコール（水溶性樹脂）・・・4.2部
 （R2150、（株）クラレ製）
 ④媒染剤（荒川化学社製、Arafix）・・・3.5部
 ⑤蛍光増白剤（住友化学工業製、Whitex BB）・・・3部
 ⑥水・・・79.5部

【0083】（比較例5）秤量157g/m²のしろおいコート紙（大昭和製紙製）を支持体として使用した他は、比較例4に準じてインクジェット記録用シートを作製した。

【0084】＜性能評価＞上記より得た本発明のインクジェット記録用シート、及び比較例のインクジェット記録用シートのそれぞれについて、以下の評価を行った。40
 評価結果は、下記表1に示す。

（光沢度）印画前の記録シートの色材受容層の表面における60°光沢度を、デジタル変角光沢度計（UGV-50DP、スガ試験機（株）製）にて測定した。

【0085】（インク吸収速度）インクジェットプリンタ（PM-770C、セイコーエプソン（株）製）を用いて、各記録シートの色材受容層上にY（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）及びR（赤）のベタ画像を印字し、その後（約10秒後）、該画像上に紙を接触押圧し、インクの紙への50

転写の程度により下記基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：紙上へのインクの転写は認められなかった。

CC：紙上へのインクの一部転写が認められた。

【0086】（耐水性）前記インク吸収速度の評価と同様にして、Y（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）及びR（赤）のベタ画像を印字し、3時間放置した後、水中に1分間浸漬し、インクの水の中への流出程度を目視により下記基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：染料の流出は全く認められなかった。

BB：一部分染料が流れ、色濃度が薄くなっている。

CC：水中へ染料がほぼ完全に流れ出た。

【0087】（経時しみ）各インクジェット記録用シート上に、インク吸収速度の測定と同じプリンタを用いてマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした

格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画した。印画後3時間放置した後、40℃・90%RHの恒温恒湿槽に3日間保管し、ブラック部分の線幅を測定し経時浸みの評価とした。線幅が小さい程経時浸みは少ない。

【0088】

【表1】

	支持体	色剤使用後処理		有機溶剤含有液		色剤受層層		評価	
		PVA商品名	イオン交換処理時間	PVA濃度	添加量(部)	PVA濃度	添加量(部)	イオン交換量(部)	経時浸み
実施例1	支持体A	L220	-	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	AA
実施例2	支持体A	PVA420	10分	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	AA
実施例3	支持体A	PVA420	60分	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	AA
実施例4	支持体A	PVA120	10分	0.02	-	水ウレタン	1.5	7.5	AA
比較例1	支持体A	PVA420	-	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	BB
比較例2	支持体A	PVA120	-	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	BB
比較例3	支持体A	PVA420	-	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	CC
比較例4	支持体A	R2150	-	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	CC
比較例5	しらい紙コート紙	R2150	-	-	-	水ウレタン	1.5	7.5	CC

【0089】上記表1の結果から、実施例1～4のインクジェット用記録シートでは、高い光沢度を有し、印画後、高温高湿環境下に保持した場合でも経時浸みは認められず、安定に画像を保持できた。また、各々の色材受容層は、良好なインク吸収性をも示し高解像度で高濃度の画像を形成できた。更に、耐水性にも優れていた。一方、比較例1～3のインクジェット用記録シートでは、経時浸みがあり、比較例4の記録シートでは光沢性、インク吸収性、耐水性及び経時浸みともに悪く、比較例5では、光沢性、耐水性及び経時浸みが悪かった。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、高温高湿環境下に長時間保存された場合に経時浸みを生ずることなく、安定に画像を保持しうるインクジェット記録用シートを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// C 0 9 D 11/10

識別記号

F I
B 4 1 J 3/04

ターマコード(参考)
1 0 1 Y

(72)発明者 中野 良一
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 FC06
2H086 BA01 BA14 BA21 BA33 BA35
BA46
4J038 BA011 BA091 BA121 BA171
BA191 CE021 CE051 CE061
CG031 CG091 CG171 CK031
DF021 GA15 HA216 HA286
HA376 HA436 HA446 HA456
HA536 HA546 HA556 KA08
KA20 MA14 NA03 PB02 PB14
PC08
4J039 GA24